

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-309726

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

C09D 4/02

C09B 23/00

C09D 7/12

G02B 5/20

G02B 5/22

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 11-117929

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1999

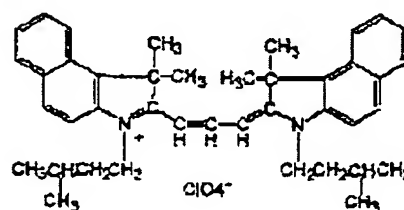
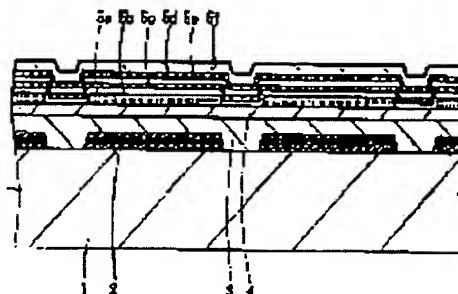
(72)Inventor : KOBAYASHI RYOJI
SHIRAIISHI YOTARO
KAWAGUCHI GOJI

(54) BLUE COLOR FILTER AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blue color filter having a high transmittance for blue color and a low transmittance for green color and an organic electroluminescence plate having excellent color purity of blue color.

SOLUTION: In a blue color filter comprising a photosensitive resin and a dye, the dye is caused to contain at least a cyanine pigment represented by the structural formula. The figure shows an organic electroluminescence plate, which has a substrate 1, a blue color filter 2, a protecting layer 3, an oxide layer 4, an anode (a transparent electrode) 5a, a hole implantation layer 5b, a hole transport layer 5c, an organic light-emitting layer 5d, an electron implantation layer 5e and a cathode 5f.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-309726

(P2000-309726A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 4/02

C 0 9 D 4/02

2 H 0 4 8

C 0 9 B 23/00

C 0 9 B 23/00

L 3 K 0 0 7

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 7/12

Z 4 H 0 5 6

G 0 2 B 5/20

G 0 2 B 5/20

1 0 1 4 J 0 3 8

5/22

5/22

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-117929

(22) 出願日

平成11年4月26日 (1999.4.26)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 小林 良治

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 白石 洋太郎

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100088339

弁理士 篠部 正治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 青色カラーフィルターおよび有機エレクトロルミネッセンス板

(57) 【要約】

【課題】 青色の透過率が高く、またさらに緑色の透過率の低い青色カラーフィルターおよび青色純度の良い有機エレクトロルミネッセンス板を提供する。

【解決手段】 感光性樹脂と染料を含有する青色カラーフィルターにおいて、前記染料に少なくとも構造式 (1) で示されるシアニン系色素を含有させる。

【化1】

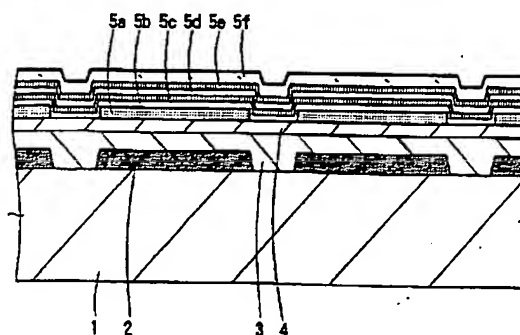
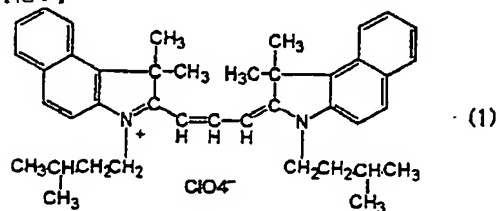
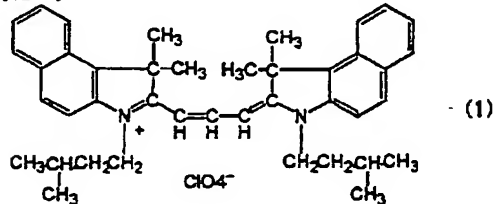


図 1は有機エレクトロルミネッセンス板であり、基板 1、青色カラーフィルター 2、保護層 3、酸化層 4、陽極 (透明電極) 5 a、正孔注入層 5 b、正孔輸送層 5 c、有機発光層 5 d、電子注入層 5 e、陰極 5 f を有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】感光性樹脂と染料を含有する青色カラーフィルターにおいて、前記染料は少なくとも構造式(1)で示されるシアニン系色素を含有することを特徴とする青色カラーフィルター。

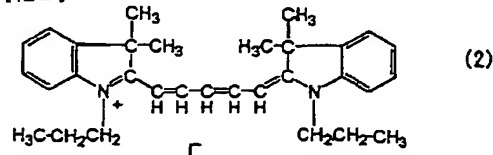
【化1】



【請求項2】前記シアニン系色素は感光性樹脂100重量部に対し0.5ないし30重量部であることを特徴とする請求項1に記載の青色カラーフィルター。

【請求項3】前記染料にはさらに構造式(2)で示されるシアニン系色素が含有されていることを特徴とする請求項1または2に記載の青色カラーフィルター。

【化2】



【請求項4】前記シアニン系色素の含有量は前記シアニン系色素の1重量部に対し0.5ないし1.5重量部であることを特徴とする請求項3に記載の青色カラーフィルター。

【請求項5】感光性樹脂と染料を含有する青色カラーフィルターにおいて、前記染料は少なくとも構造式(1)で示されるシアニン系色素を含有することを特徴とする請求項1に記載の青色カラーフィルター。

【請求項6】前記染料は銅フタロシアニン系ブルーを含有することを特徴とする請求項5に記載の青色カラーフィルター。

【請求項7】少なくとも有機エレクトロルミネッセンス素子とカラーフィルターが積層された有機エレクトロルミネッセンス板において、前記カラーフィルターは請求項1ないし5に記載の青色カラーフィルターであることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染料または顔料を含有し、特に有機エレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子と略記する)と組み合わせて用いられる青色のカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】従来のブラウン管(CRT)に代わるフ

ラットパネルディスプレイの需要の増加に伴い、各種表示素子の開発および実用化が精力的に進められている。エレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子とする)もこうした需要に即するものであり、特に全固体の自発光素子として、他のディスプレイにはない高解像度および高視認性により注目を集めている。

【0003】フラットパネルディスプレイのマルチカラーまたはフルカラー化の方法としては、赤(R)、青(B)、緑(G)の三原色の発光体をマトリクス状に分離配置し、それぞれ発光させる方法(特開昭57-157487号公報、特開昭58-147989号公報、特開平3-214593号公報など)がある。この方法を用いて有機EL素子をカラー化する場合、RGB用の3種の発光材料をマトリクス状に高精細に配置しなくてはならないため、技術的に困難で、安価に製造することができない。また、3種の発光材料の寿命が異なるために、時間と共に色度がずれてしまうなどの欠点を有している。また、現在知られている青色の有機EL素子のCIE色度座標はおよそ $x=0.16$ 、 $y=0.15$ (特開平8-286033号公報)程度であり、NTSC色相(CRTにおける基準青色の色相であり、CIE色度座標における $x=0.14$ 、 $y=0.08$ である)と比較すると青色の純度が不足している。

【0004】また、白色発光するバックライトにカラーフィルターを重ね、三原色を透過させる方法(特開平1-315988号公報、特開平2-273496号公報、特開平3-194895号公報等)が知られているが、高輝度のRGBを得るためには高輝度の白色光が必要であるが、現在、高輝度および長寿命を満たす白色発光の有機EL素子は得られていない。

【0005】発光体からの発光を平面的に分離配置した蛍光体に吸収させ、それぞれの蛍光体から各色の蛍光を発光させる色変換方構造式(特開平3-152897号公報等)も知られており、CRTやプラズマディスプレイ等にも応用されている。近年では有機EL素子の発光域の光を吸収し、可視光域の蛍光を発光する蛍光材料をフィルターに用いる色変換方式が開示されている(特開平3-152897号公報、特開平5-258860号公報等)。有機EL素子の発光色は白色に限定されないため、より輝度の高い有機EL素子を光源に適用でき、青色発光の有機EL素子を用いた色変換方構造式(特開平3-152897号公報、特開平8-286033号公報、特開平9-208944)は青色光を緑色光や赤色光に波長(色)変換している。このような蛍光色素を含む蛍光変換膜を高精細にパターンニングすれば、発光体の近紫外光ないし可視光のような低いエネルギーの光を用いてもフルカラーの発光型ディスプレイが構築できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】カラーフィルターおよび色変換フィルターと有機EL素子を構成要素とする色変換方式を用いたカラーディスプレイにおいて、そのカ

ラーフィルターとしては、染色法、印刷法、顔料分散法等によって三原色の画素や黒色のマトリックスをガラス基板上に形成したものが使用される。

【0007】ここで、染色法にあっては、ゼラチン等の天然感光樹脂や、アミン変性ポリビニルアルコール等の感光性合成樹脂に、酸性染料等を用いて染色を施したものをガラス基材上に塗工してカラーフィルターを作成するが（特公平1-5273号公報等）、塗膜の物性は耐候性、耐熱性、耐湿性等の信頼性に問題がある。また、印刷法にあっては、熱硬化性樹脂、または紫外線硬化性樹脂に顔料を分散したインクを用いてカラーフィルターを作成するが（特開昭62-54774号公報、特開昭63-129303号公報等）、印刷時に3色のフィルターパターンの位置合わせを正確に行うには表面平滑性に問題がある。

【0008】現在、カラーディスプレイの製造工程で要求される耐熱性や、ディスプレイとして使用される際の耐候性、ならびに高精細度の画像が要求されるものに対しては、顔料分散法で作成されたカラーフィルターを用いるのが主流となっている。

【0009】顔料分散法にあっては、感光性樹脂溶液中に赤色、青色または緑色の顔料を粒径 $1\mu\text{m}$ 以下に微分散したものをガラス基板上に塗布した後、フォトリソグラフィにより所望のパターンで画素を形成している（特公平4-37987号公報、特公平4-39041号公報等）。

【0010】最近のカラーディスプレイの高精細化、フルカラー化等の性能向上および低消費電力化（カラーディスプレイの電力のほとんどは表示のためのバックライトで消費される）等の要求に対して、カラーフィルターの色純度、彩度、光透過量の向上が求められている。このような要求に対して、従来は、光透過量の向上を目的として、画像形成用材料中の感光性樹脂に対する着色顔料の含有量を減らすか、もしくは画像形成用材料により形成される画素の形成膜厚を薄くするというような方法が採られてきた。

【0011】しかしながら、これらの方法ではカラーフィルター自身の彩度が低下し、ディスプレイ全体が白っぽくなって表示に必要な色の鮮やかさが犠牲となってしまう、逆に彩度を優先して着色顔料含有量をあげるとディスプレイ全体が暗くなり、明るさを確保するためにバックライトの光量を大きくしなければならず、ディスプレイの消費電力増大を招いてしまうという問題がある。

【0012】これに対して、光透過量の向上を目的として、顔料粒子の粒径をその呈色波長の $1/2$ 以下にまで微分散する方法が知られているが（橋爪清、色材協会誌、1967年12月、p608）、青色顔料は他の赤色、緑色顔料に比較して呈色波長が短いため、この場合にはさらなる微分散を必要として、コストアップならびに分散後の安定化が問題となる。

【0013】さらに、青色顔料としては、 α 型、 β 型、 ϵ 型の結晶形態を有する銅フタロシアニン系ブルーが広

く用いられているが（色材工学ハンドブック、色材協会編集、p333）、青色顔料として α 型の銅フタロシアニンを単独でカラーフィルターに用いた場合には、その着色力が低く、目的の彩度を呈するには感光性樹脂に対して多くの顔料を混合せねばならず、カラーフィルターを形成した後のその耐熱変色、ならびにガラス基板との密着性に課題が残り、そればかりか、波長600nm以上の透過光量が多く、色純度が低下してしまうという問題がある。

10 【0014】一方、 ϵ 型の銅フタロシアニンブルーを青色顔料として単独で用いた場合には、その優れた着色力から感光性樹脂に対する添加量を少なくすることが可能ではあるが、目的の彩度を得るまで顔料の混合量を増加してゆくと、感光性樹脂の硬化波長である365nmの遮光性が高まり、光硬化感度が低下して現像時の膜へり、パターン流れをおこすという問題がある。

【0015】また、 β 型の銅フタロシアニン系ブルーは、緑味のある青色であるために、これを青色顔料として単独で使用すると、目標とするNTSC色相からのずれが大きくなってしまいう問題がある。

20 【0016】また、銅フタロシアニン系ブルーにジオキサジン系バイオレット混合した顔料をカラーフィルターに用いることも知られており（特公平6-95211号公報、特開平1-200353号公報、特公平4-37987号公報等）、前記3種類の銅フタロシアニンブルーのいずれか1種とジオキサジン系バイオレットであるI. C. ピグメントバイオレット23との混色を利用すると、500～550nmの光透過を抑えられ、色純度を向上させることができるが、目的とする青色領域420～500nmの光透過が抑えられて、ディスプレイとしたときの明るさが低下するという問題がある。さらに、ディスプレイとした時に、偏光板によって青色領域の光透過率は他の色の領域に比較して70～80%に抑えられてしまうため、青色フィルターの光透過量の向上が求められている。

【0017】本発明の目的は、青色の透過率が高く、またさらに緑色の透過率の低い青色カラーフィルターおよび青色純度の良い有機エレクトロルミネッセンス板を提供することにある。

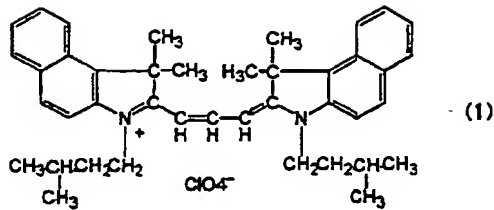
【0018】

40 【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、感光性樹脂と染料を含有する青色カラーフィルターにおいて、前記染料は少なくとも構造式(1)で示されるシアニン系色素を含有することとする。

【0019】

【化3】

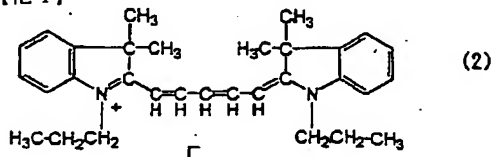
5



前記シアニン系色素は感光性樹脂100重量部に対し0.5ないし30重量部であると良い。前記染料にはさらに構造式(2)で示されるシアニン系色素が含有されていると

【0020】

【化4】



前記シアニン系色素の含有量は前記シアニン系色素の1重量部に対し0.5ないし1.5重量部であると良い。感光性樹脂と染料を含有する青色カラーフィルターにおいて、前記染料は少なくとも構造式(1)で示されるシアニン系色素を含有することとする。前記染料は銅フタロシアニン系ブルーを含有すると良い。

【0021】少なくとも有機エレクトロルミネッセンス素子とカラーフィルターが積層された有機エレクトロルミネッセンス板において、前記カラーフィルターは請求項1ないし5に記載の青色カラーフィルターであることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス板。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明者らは、目的とする色純度と輝度とをバランスさせた青色有機EL板を提供し、カラーディスプレイの高精細化や低消費電力化を図るべく鋭意研究を重ねた結果、構造式(1)で示されるシアニン系色素を混合することにより500～550nmの光透過を抑えて色純度を向上させることができるとともに、銅フタロシアニン系ブルーからなる青色画像形成用材料から形成された青色カラーフィルターに比較して、光透過量の高いフィルターを与えることを見出し、このカラーフィルターを有機EL素子と組み合わせて用いることにより本発明を完成するに至った。

【0023】すなわち、本発明は、青色の有機EL素子と組み合わせて用いられるカラーフィルターにおいて、感光性樹脂に青色染料を含有させてなる青色画像形成用材料が構造式(1)で示されるシアニン系色素を混合したものを染料の主体とし、これを感光性樹脂に配合したものを青色カラーフィルターとして用いることを特徴としている。

【0024】本発明の青色カラーフィルターに用いられ

6

る染料として、構造式(1)で示されるシアニン系色素が挙げられるが、この色素は単独で用いても良いし、その他複数の染料を組み合わせても良い。構造式(1)のシアニン系色素はそれ自体の化学的および熱的安定性が高いので、顔料分散法によらずとも青色カラーフィルターの耐熱性は高い。もちろん、銅フタロシアニン系の青色顔料等と2種類以上組み合わせても良い。

【0025】本発明の青色画像形成用材料は、感光性樹脂に含有される構造式(1)で示されるシアニン系色素を主体とするものである。本発明の青色画像形成用材料を得るにあたって、構造式(1)で示されるシアニン系色素の混合比は好ましくは0.1～40重量部である。構造式(1)で示されるシアニン系色素を混合し、これを主体とすることにより、500～550nmの光透過を抑え、色純度を向上することができる。感光性樹脂に構造式

(1)で示されるシアニン系色素のより好ましい配合する割合は、感光性樹脂100重量部に対して0.5～30重量部である。この配合割合は青色フィルターを作成する際に、本発明の青色画像形成用材料を用いて基板上に形成される青色色素の所望の膜厚1～20μmにおいて、構造式(1)で示されるシアニン系色素が30重量部よりも多い割合で混合されると、目的とする青色領域420～500nmの光透過までも抑えられてしまう傾向にある。また、構造式(1)で示されるシアニン系色素を混合する割合が0.5重量%よりも少ないと、500～550nmの光透過を十分に抑えられず、膜厚1～20μmで目的とする色純度の向上が得られなくなってしまう。そして、後述するように、かかる青色染料を感光性樹脂に所望の組成比で配合すれば、本発明の青色画像形成用材料を得ることができる。

【0026】また、構造式(1)で示されるシアニン系色素は顔料化して用いることもでき、青色顔料分散体の製造法としては公知の方法を利用することができ、例えば、銅フタロシアニン系ブルーと構造式(1)で示されるシアニン系色素とを、有機溶剤、必要に応じて添加して分散安定化を図る顔料誘導体、および分散剤とともに、サンドミル等の分散機を用いて顔料の微分散・安定化を行うことにより、銅フタロシアニン系ブルーと構造式(1)で示されるシアニン系色素を含む青色顔料分散体としても良い。

【0027】本発明の青色カラーフィルターに用いる感光性樹脂は、アルカリ現像性を有する有機樹脂バインダー、光重合性を有する多官能架橋剤、光重合開始剤および増感剤等を組成成分として含有するものである。

【0028】アルカリ現像性を有する有機樹脂バインダーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、クロトン酸等の1分子中に1つの重合性二重結合と1つ以上のカルボキシル基を持つ不飽和有機酸化合物と、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレー

ト、スチレン、イソブチルビニルエーテル等の1分子中に重合性二重結合を1つ持つ不飽和化合物とを共重合させたものが挙げられる。なお、有機樹脂バインダーがカルボキシル基を持つとアルカリ現像性を可能とするが、上記したような有機樹脂バインダーは造膜性を与えるものであり、これ自身は光重合性には関与しない。

【0029】光重合性を有する多官能架橋剤としては、1分子中に重合性二重結合を2つ以上持つ化合物であって、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類や、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のビスフェノールエポキシ類の(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられ、これらの化合物は単独で、または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。なお、本発明の詳細な説明において、例えば、「(メタ)アクリル酸エステル」とあるのは、「アクリル酸エステルまたはメタアクリル酸エステル」を示すものとする。

【0030】また、本発明において、アルカリ現像性を有する有機樹脂バインダーと、光重合性の多官能架橋剤の役割を1分子中にもつ化合物、すなわち、カルボキシル基等のアルカリ現像性を有する官能基と、光重合性を有するエチレン性不飽和二重結合とを同一分子中に各々1個以上持つ化合物を有機樹脂バインダーとして用いると、露光により架橋性露光部と未露光部との溶解度差が大きくなり、パターンニング性良好な青色画素を与え、さらに硬化膜の物性として、より高い耐熱性、耐アルカリ性を発揮するため好ましい。

【0031】カルボキシル基等のアルカリ現像性を有する官能基と、光重合性を有するエチレン性不飽和二重結合とを合わせ持つ化合物の具体例としては、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート、またはその酸無水物を反応させたエポキシ(メタ)アクリレート酸付加物を挙げることができる。

【0032】この反応に供せられるエポキシ化合物の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ケトン、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル、またはフルオレン骨格を含む9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)フルオレン、さらには4,4'-ビフェノール、3,3'-ビフェノール等のビスフェノール成分をエポキシ化したエポキシ樹脂や、フェノールノボラック型エポキシ、クレゾールノボラック型エポキシ、ポリカルボン酸グリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエステル、脂肪族または脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂等が挙げられる。これらには、グリシジルエーテル化の際に、オリゴマー単位が混入することになるが、本樹脂組成物の性能には問題はない。

【0033】また、エポキシ(メタ)アクリレート分子中のヒドロキシ基と反応し得る多塩基酸、またはその酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、または無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等

の芳香族多価カルボン酸無水物が挙げられる。

【0034】さらに、無水マレイン酸と、エチレン、プロピレン、イソブテン、スチレン、ビニルフェノール、またはそのエーテル誘導体もしくはエステル誘導体、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド等の無水マレイン酸と共重合可能なモノマーとを共重合した共重合体の無水マレイン酸部に、ヒドロキシエチルアクリレート等のアルコール性ヒドロキシル基を持つアクリレートや、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を持つアクリレートを反応させハーフエステル化した化合物、または(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルとヒドロキシエチルアクリレート等のアルコール性ヒドロキシル基を持つアクリレートの共重合体のヒドロキシル基に、さらに(メタ)アクリル酸を反応させた化合物等が挙げられる。

【0035】なお、このようなエチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基を有する光重合性化合物は、必ずしも上述したものに限定されるものではなく、また、これらの化合物は単独で、または2種以上を組み合わせても良い。

【0036】また、光重合開始剤および/または増感剤としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等のアセトフェノン類、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、チオキサゾン、2-クロロチオキサゾン、2,4-ジエチルチオキサゾン、2-メチルチオキサゾン、2-イソプロピルチオキサゾン等のイオウ化合物、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、クメンパーオキサイド等の有機過氧化物、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物等が挙げられ、これらの化合物は、単独、または2種以上を組み合わせても使用することもできる。

【0037】また、それ自体では光重合開始剤として作用しないが、上記の化合物と組み合わせることで、光重合開始剤の能力を増大させ得るような化合物を添加することもできる。そのような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組み合わせると効果のあるトリエタノールアミン等の第3級アミンを挙げることができる。このような光重合開始剤の配合割合は、光重合性化合物の100重量部に対して0.1～30重量部で

あるのが好ましく、配合割合が0.1重量部未満の場合には、光重合の速度が遅くなって、感度が低下する。一方、30重量部を超える場合には、光が内部まで達しにくいため、例えば基板と樹脂との密着性が悪くなるなどの未硬化部による物性低下がおこる。

【0038】そして、これらの組成成分を溶剤中に溶解または分散させ、必要に応じて熱重合禁止剤、可塑剤、充填材、溶剤、レベリング剤および消泡剤等の添加剤を配合することにより、本発明で用いられる感光性樹脂を得ることができる。

【0039】ここで、溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブ類、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等が挙げられる。熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカタコール、フェノチアジン等が挙げられる。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等が挙げられる。充填材としては、カーボンブラック、酸化バリウム、シリカ、マイカ、アルミナ等その目的に合わせて添加することも可能である。消泡剤および/またはレベリング剤としては、例えば、シリコン系、フッ素系およびアクリル系の化合物が挙げられる。

【0040】本発明の青色カラーフィルターに用いられる青色画像形成用材料は、例えば、所定の透光性感光性樹脂、光重合開始剤、および増感剤を所定の割合で配合して、これを所定の溶剤中に溶解して感光性樹脂溶液を調製するとともに、この感光性樹脂溶液と構造式(1)で示される染料の混合物を主体とする青色染料とを目的の組成となるように混合し、必要に応じて所望の固形分濃度に希釈することによって得ることができる。

【0041】そして、このようにして得られた青色画像形成用材料を、ガラス基板等の透明基板上に所望の膜厚で塗布した後に、フォトリソグラフィーにより所望のパターンで青色画素を形成して、必要に応じて赤色または/および緑色の画素形成材料を用いて青色画素形成する前、またはその後に、赤色画素または/および緑色画素を形成することによって多色カラーフィルターを作製することができる。さらに、このカラーフィルター上にバックライトとなる有機EL素子を形成することによって、多色の有機EL板を得ることができる。

【0042】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

実施例1

青色フィルターの作製

透明性光重合性樹脂固形分100重量部に対して、青色染

料として構造式(1)で示されるシアニン系色素を2重量部含む透明性光重合性樹脂(新日鉄化学(株)製、259PAP5)を青色画像成型材料とした。スピンコートにより塗膜し、オープンで乾燥した。乾燥後の厚さを8 μm とした。0.33mmラインピッチ、0.12mmギャップのストライプパターンが得られるマスクを介して高圧水銀灯を光源とする露光機にてコンタクト露光し、さらにアルカリ水溶液で現像処理することにより、ストライプパターンを形成した。次に、オープンで乾燥することにより、0.33mmラインピッチ、0.07mmギャップのストライプ

パターンの青色のカラーフィルターを得た。
【0043】得られた青色カラーフィルターについて分光透過率を測定した。図2は本発明に係る青色のカラーフィルターの分光透過率を示すグラフである。以下に述べる比較例の分光透過率も併記してある。カーブaは本発明に係る実施例1の青色カラーフィルターである。

【0044】有機EL板の作製

図1は本発明に係る青色カラーフィルターを備えた有機EL板の断面図である。ガラス基板1の1面に形成された青色フィルター2上に有機保護層3および無機酸化層4を介して有機発光素子が形成されている。有機発光素子は陽極5a/正孔注入層5b/正孔輸送層5c/発光層5d/電子注入層5e/陰極fからなる6層からで構成されている。

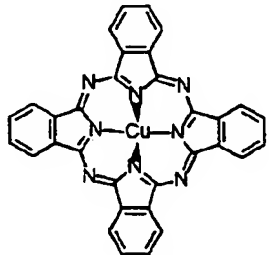
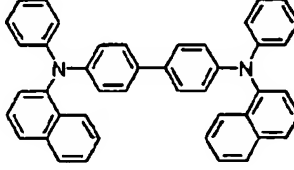
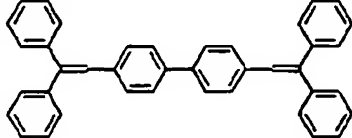
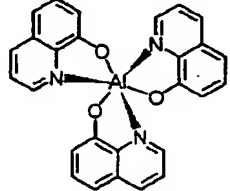
【0045】上記の青色フィルター上にアクリレート系

光硬化樹脂(新日鉄化学(株)製、259PAP5)からなる厚さ10 μm の保護層5a塗布乾燥させて形成し、その上にスパッタによりSiO₂からなる厚さ100nmの無機酸化層4を形成し、次いで透明電極層(ITO)を基板全面に成膜した。パターニングはITO上にレジスト剤(東京応化(株)製、0FRP-800)を膜厚100nmに塗布した後、フォトリソグラフにより、0.33mmラインピッチ、0.07mmギャップのストライプパターンである陽極5aを得た。

【0046】次いで、この基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層5b、正孔輸送層5c、発光層5dおよび電子注入層5eを真空を破らずに順次成膜した。成膜時の真空槽内圧は1 $\times 10^{-4}$ Paまで減圧した。表1に各有機層に用いた材料の構造式を示す。正孔注入層5bは厚さ100nmの銅フタロシアニン(CuPc)層である。正孔輸送層5cは厚さ20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)層である。発光層5dは厚さ30nmの4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)層である。電子注入層5eは厚さ20nmのトリス(8-ヒドロキシノリン)アルミニウム錯体(Alq)層である。この有機EL素子は470nmにピークをもつ青色光を発光する。

【0047】

【表1】

層構成	材料名	構造式
正孔注入層	銅フタロシアニン	
正孔輸送層	4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル	
発光層	4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル	
電子輸送層	トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体	

この後、この基板を真空槽から取り出し、マスクを装着して、抵抗加熱蒸着により、Mg/Ag(1/10の重量比率)からなる厚さ200 nmで、ITOラインと垂直な0.33 mm ラインピッチ、0.07 mm ギャップのストライプパターンの陰極5 fを形成した。

【0048】この青色フィルターを備えた有機EL板を、グローブボックス内乾燥窒素雰囲気下において、封止ガラスをUV硬化接着剤を用いて接着封止した。得られた有機EL板について、変換効率および色度計を用いてCIE座標のx、y値を測定した。

【0049】青色フィルターを具備していない以外は上記と同じ有機EL板を同時に作製し、これを点灯させ、輝度が100cd/m²となる電流値を標準電流として、青色フィルターを備えた有機EL板に標準電流を流した時に得ら

れる輝度を変換効率と定義した。すなわち、変換効率(%) = (青色を備えた有機EL板の輝度/有機EL板の輝度) × 100 = 青色を備えた有機EL板の輝度、である。

【0050】また、CIE色度座標は、有機EL板上記の標準電流を流し、青色カラーフィルターを透過したときに得られる青色光を色度計(大塚電子(株)製、MCPD-1000)を用いて測定して、得た。

【0051】表2に本発明に係る実施例の青色カラーフィルターの変換効率、CIE座標のx、y値および470nmと500nmにおける透過率を示す。また、他の実施例や比較例のそれらも付記してある。

【0052】

【表2】

	変換効率 (%)	CIE色度座標		透過率(%)	
		x 値	y 値	470 nm	500 nm
実施例 1	35	0.13	0.10	87	59
実施例 2	32	0.12	0.09	87	59
比較例 1	40	0.16	0.14	66	67
比較例 2	15	0.12	0.10	73	33

実施例 2

青色画像成型材料として、透明性光重合性樹脂固形分100重量部に対して、青色染料として構造式(1)で示されるシアニン系色素を2重量部、および600～700nmに吸収帯を持つ構造式(2)に示される染料を2重量部を含む透明性光重合性樹脂(新日鉄化学(株)製、259PAP5)を青色画像成型材料として用いた以外は、実施例1と同様にして青色カラーフィルターを作製し、分光透過率を測定した(図2におけるカーブb)。そして実施例1と同様にして有機EL板を作製し、変換効率、CIE座標のx、y値を測定した。

【0053】実施例2における変換効率、CIE座標のx、y値および透過率をそれぞれ表2に示す。

比較例 1

青色カラーフィルターの顔料として銅フタロシアニン系ブルーを用いた以外は、それぞれ実施例1と同様にしてカラーフィルターを作製し、分光透過率を測定した。このカラーフィルターの分光透過率を図2のカーブcで示す。

【0054】次いで実施例1と同様にして、有機EL素子を形成して有機EL板を作製した。そして、色度計を用いてCIE座標のx、y、値および変換効率を測定した。変換効率、CIE座標のx値、y値および透過率をそれぞれ表2に示す。

比較例 2

透明性光重合性樹脂固形分100重量部に対して、青色染料としてパーシックバイオレット15を2重量部含む透明性光重合性樹脂(新日鉄化学(株)製、259PAP5)をスピンコートして成膜し、オーブンで乾燥した。0.33mmラインピッチ、0.12mmギャップのストライプパターンが得られるマスクを介して高圧水銀灯を光源とする露光機にてコンタクト露光し、さらにアルカリ水溶液で現像処理することにより、ストライプパターンを形成した。次に、オーブンで乾燥することにより、0.33mmラインピッチ、0.07mmギャップのストライプパターンの青色カラーフィルターを得た。

【0055】この青色カラーフィルターの分光透過率を測定した後(図2におけるカーブd)、実施例1と同様

に有機EL形成し、有機EL板を作製した。そして、CIE色度座標および変換効率を評価した。これらの値を表2に示す。

【0056】以上の実施例および比較例の測定値から次のことが結論できる。図2において実施例1の透過率ピークは450nmにあり、比較例1より青色の純度への寄与が高いことを示唆している。また比較例1および2より青色透過率が高く、青色カラーフィルターとしてエネルギー効率が良いことを示唆している。また、実施例2では長波長側の透過率は小さく、このため次に説明する色純度への寄与はさらに高い。

【0057】また、表2における青色純度の指標であるx、yの値はNTSC色相(0.14、0.08)より小さい程色純度は良いが、小さくなると同じ光源に対する透過光の輝度は低下する。実施例1、2と比較例1を比較してみると、実施例1のカラーフィルターを用いることにより、x、yの値が小さくなっており、構造式(1)の染料を用いることは青色純度を高めるのに有効であることが確認された。構造式(2)のシアニン系色素を混合する実施例2ではさらにy値はNTSC色相に近づいている。

【0058】また変換効率は大きいほど高い輝度が得られる。実施例1、2と比較例2を比較してみると、比較例2はx、yの値が小さくなっているが変換効率が低いが、実施例1、2のカラーフィルターを用いることにより変換効率が高くなり、高輝度の青色光が得られている。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、感光性樹脂と染料を含有する青色カラーフィルターにおいて、前記染料に少なくとも構造式(1)で示されるシアニン系色素を含有させたので、500～550nmの光透過率は低く、450nmの光透過率は高い、青色純度の良い青色カラーフィルターを得ることができる。

【0060】この青色カラーフィルターを有機EL素子と積層した有機EL板は、純度の良い、輝度の高い青色を発光できる。また、構造式(1)のシアニン系色素はそれ自体の化学的および熱的安定性が高いので、顔料分

散法によらなくても青色カラーフィルターの耐熱性は高い。また、顔料分散法を採らなくてもよく、製造工程は簡便となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る青色カラーフィルターを備えた有機EL板の断面図である。

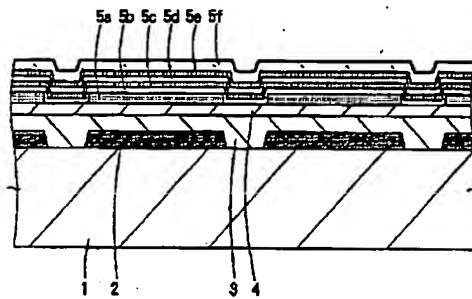
【図2】本発明に係る青色のカラーフィルターの分光透過率を示すグラフである。

【符号の説明】

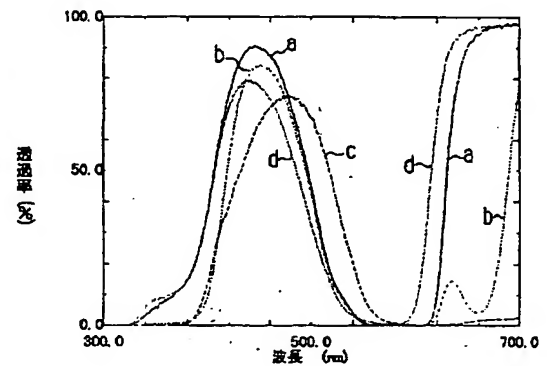
1 基板

- 2 青色カラーフィルター
- 3 保護層
- 4 酸化層
- 5 a 陽極（透明電極）
- 5 b 正孔注入層
- 5 c 正孔輸送層
- 5 d 有機発光層
- 5 e 電子注入層
- 5 f 陰極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

H 0 5 B 33/12

33/14

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/12

E

33/14

A

(72) 発明者 川口 剛司

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

Fターム(参考) 2H048 BA45 BA47 BA48 BB02 BB10

BB37 BB44 CA04 CA14 CA19

CA24

3K007 AB02 AB03 AB04 AB05 AB12

AB14 AB18 BA06 BB06 CA01

CB01 DA00 DB03 FA01 FA02

4H056 CA02 CC02 CC08 CE03 CE06

DD03 FA01 FA05

4J038 CC021 CE051 CG021 CG031

CG071 CG081 CG141 CH011

CH051 CH081 FA121 GA01

GA03 GA06 GA07 JB25 JB27

KA08 NA00 NA17 NA18